

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-052615

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087  
G03G 9/08

(21)Application number : 09-207785

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : HIKOSAKA TAKAAKI  
SAKAMOTO HIDEJI  
FUJIOKA TOYOZOU  
MITSUNE TOSHIHIRO

## (54) TONER BINDER RESIN, AND TONER USING SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide binder resin for toner for development of an electrostatic image which is excellent in low temperature fixing capability, blocking resistance, tacking resistance, and toner crushing capability, and toner using same.

**SOLUTION:** Binder resin for toner for development of an electrostatic image comprises at least one sort selected among (A) resin obtained by polymerization of at least one sort of monomer generated by thermal decomposition of petroleum naphtha, and having carbon-carbon unsaturated couplings, and denatured monomer of it, and (B) resin comprising above resin in which hydrogen is added to part or all of the carbon-carbon unsaturated couplings and/or aromatic rings, and toner for development of an electrostatic image comprises the binder resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] (A) Toner binder resin for electrostatic-charge image development which was chosen from the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of the monomer which has the carbon-carbon unsaturated bond generated by the pyrolysis of petroleum naphtha, the resin of the denaturation monomer obtained by carrying out the polymerization of a kind at least, and the (B) above-mentioned resin, and/or all [ a part or ] and which consists of a kind at least.

[Claim 2] (A) the shape of a chain, the annular olefin, and/or diene of carbon numbers 4-6 by which resin is contained among (b) naphtha-cracking oils in the fraction of -10-80 degrees C of boiling points -- a Diels-Alder reaction -- cyclization -- the aliphatic series annular unsaturated hydrocarbon monomer made to come to dimerize -- (b) A part of double bond of this monomer Or toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 1 which is the polymer of at least a kind of monomer chosen from the monomers to which a part of double bond of the monomer which all isomerized, and (Ha) said (b) monomer was returned, and/or a copolymer with other polymerization nature monomers.

[Claim 3] (A) Resin 2-norbornene; 2-methyl-2-norbornene; 5-methyl-2-norbornene; 6-methyl-2-norbornene; 2, 5-dimethyl-2-norbornene; 2, 6-dimethyl-2-norbornene; 5-vinyl norbornene; 2 - Vinyl norbornane; 2-ethylidene norbornane; 2-isopropenyl norbornane And toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 2 which is the copolymer of at least a kind of monomer chosen from 2-isopropylidene norbornane.

[Claim 4] (A) Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 1 whose resin is the polymer of at least a kind of monomer chosen from alpha methyl styrene, vinyltoluene, isopropenyl toluene, the indene, and the alkylation indene, and/or a copolymer with other polymerization nature monomers.

[Claim 5] (A) Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 2 or 4 to which resin carries out copolymerization of the styrene.

[Claim 6] (A) Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 1 whose resin is the polymer of at least a kind of monomer chosen from the shape of a chain, the annular olefin, and diene of carbon numbers 4-6 which are contained in the fraction whose boiling point is -10-80 degrees C among naphtha-cracking oils, and/or a copolymer with other polymerization nature monomers.

[Claim 7] (A) Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 6 whose resin is the copolymer of at least a kind of monomer chosen from the shape of a chain, the annular olefin, and diene of carbon numbers 4-6 which are contained in the fraction whose boiling point is -10-80 degrees C among naphtha-cracking oils, and styrene.

[Claim 8] Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 1 whose value of a/c is 0.45 or less when the bromine number before the hydrogenation of a and binder resin is set to c for the bromine number of binder resin.

[Claim 9] Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 1 which is an object for heat roll fixation.

[Claim 10] The toner for electrostatic-charge image development characterized by including binder resin according to claim 1 to 8 as toner resin.

[Claim 11] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 10 whose toner resin is a thing containing 70 % of the weight or more of total quantities of binder resin according to claim 1 to 8.

[Claim 12] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 10 or 11 whose toner resin is what contains a wax further.

[Claim 13] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 10 or 11 whose toner resin is what contains an elastomer further.

[Claim 14] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 10 which is an object for heat roll fixation.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIFI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner which has the above-mentioned engine performance which comes to use the binder resin with which the low-temperature fixable one used in order to develop in more detail the electrostatic latent image formed in a xerography, an electrostatic recording method, an electrostatic printing method, etc. about the toner for electrostatic-charge image development which used the toner binder resin for electrostatic-charge image development and it, blocking resistance, tuck-proof nature, a toner grindability, etc. give a good toner, and this binder resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to attain colorization of the copying machine of an electrophotography method, a printer, etc., and energy saving in recent years, development of the toner of a low-temperature fixation mold is performed briskly. In order to attain this low-temperature fixation, it is effective to reduce the softening temperature (Tm) of toner resin, but if Tm is generally lowered, since the glass transition temperature (Tg) of a toner will fall simultaneously, lifting-coming to be easy of the so-called toner blocking which forms a lump is known for the state of preservation, and the toner has become the cause in which this cannot lower fixation temperature satisfactorily. The toner (JP,4-257868,A) using the petroleum resin which is excellent in the approach (JP,56-1952,A) using polyester system resin with high compatibility with (1) paper and fixation temperature low comparatively [ with high Tm or Tg ] and (2) melting property, and is excellent in low-temperature fixable one in order to satisfy a conflicting requirement called this low-temperature fixable ones and blocking resistance, the toner (JP,4-278658,A) using (3) hydrogenation petroleum resin, etc. are proposed.

[0003] However, in the approach using the polyester system resin of the above (1), although, as for low-temperature fixable one and blocking resistance, the improvement was found to some extent, about both, the toner which may fully be satisfied simultaneously was not obtained, but since polyester system resin had high cohesive energy density, moreover, there was still a fault, like grinding at the time of toner manufacture becomes difficult. In the toner, on the other hand, using the petroleum resin of the above (2), or the toner using the hydrogenation petroleum resin of (3) Although the grindability at the time of the toner manufacture which low-temperature fixable one was improved to some extent, and had a problem by polyester system resin is also very good When it was not what may still be satisfied fully, about the preservation stability of a toner, low-temperature fixable one had a possibility that a toner might condense [ tuck nature (stickiness nature) ] a little for a certain reason even when Tg of a toner is high in the petroleum resin known conventionally, and was not enough.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the toner binder resin which gives the toner for electrostatic-charge image development which may fully be simultaneously satisfied with the bottom of such a situation of low-temperature fixable one, blocking resistance, tuck-proof nature, and a toner grindability, and the toner for electrostatic-charge image development which has the engine performance which was excellent in the above which comes to use this thing.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said object, as a result of repeating research wholeheartedly, the tuck nature of petroleum resin Since the resin raw material itself is the mixture with broad description of a monomer, petroleum resin serves as resin mixture of complicated structure. It notes originating in the low polymerization object etc. being included depending on the case. The hydrogenation object of the resin obtained out of the fraction obtained by the pyrolysis of petroleum naphtha by choosing a monomer with specific structure and a specific distillation curve, and carrying out the polymerization of these or these resin found out that the object might be suited as toner binder resin. This invention is completed based on this knowledge. That is, this invention offers the toner binder resin for electrostatic-charge image development which was chosen from the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of the monomer which has the carbon-carbon unsaturated bond generated by the pyrolysis of (A) petroleum naphtha, the resin of the denaturation monomer obtained by carrying out the polymerization of a kind at least, and the (B) above-mentioned resin, and/or all [ a part or ] and which consists of a kind at least. Moreover, this invention also offers the toner for electrostatic-charge image development characterized by including the above-mentioned binder resin as toner resin.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The toner binder resin of this invention is a thing which was chosen from each resin of (A) and (B) shown below and which consists of a kind at least. First, (A) resin is the monomer which has the carbon-carbon unsaturated bond generated by the pyrolysis of petroleum naphtha, and resin of the denaturation monomer obtained by carrying out the polymerization of a kind at least. By cationic polymerization, a radical polymerization, thermal polymerization, anionic polymerization, ion coordination polymerization, the suspension polymerization, the emulsion polymerization, the polymerization that used the transition metal complex, these resin can be manufactured by removing an unreacted monomer and low polymerization object or a solvent with means, such as distillation, after carrying out the polymerization of the monomer. As this (A) resin, what is shown below is suitable. namely, the shape of a chain, the annular olefin, and/or diene of carbon numbers 4-6 which are contained in the fraction whose boiling point is -10-80 degrees C among (1) (b) NAFU decomposition oils -- a Diels-Alder reaction -- cyclization -- the aliphatic series annular unsaturated hydrocarbon monomer made to come to dimerize -- It is the monomer to which a part of double bond of the monomer which a part or all of a double bond of this monomer isomerized, and (Ha) said (b) monomer was returned. (\*\*) -- Preferably 2-norbornene; 2-methyl-2-norbornene; 5-methyl-2-norbornene; 6-methyl-2-norbornene; 2, 5-dimethyl-2-norbornene; 2, 6-dimethyl-2-norbornene; 5-vinyl norbornene; 2 - Vinyl norbornane; 2-ethylidene norbornane; 2-isopropenyl norbornane And norbornene, such as 2-isopropylidene norbornane, the aromatic series vinyl system monomer contained in (2) C8 - C10 fraction, Specifically

Styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, isopropenyl toluene, an indene, an alkylation indene, etc., (3) The annular olefin and diene of carbon numbers 4-6 which are contained in the fraction whose boiling point is -10-80 degrees C among naphtha-cracking oils, (4) Resin with which the boiling point carried out the polymerization of a kind of monomer chosen from the chain-like olefin of the carbon numbers 4-6 contained in the fraction which is -10-80 degrees C, and diene, and was obtained at least among naphtha-cracking oils, The resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of the copolymerization resin obtained by carrying out the polymerization of these monomers and other polymerization nature monomers and these resin, and/or all [ a part or ] is suitable.

[0007] The chain-like olefin of the carbon numbers 2-20, such as a monomer well-known as a polymerization nature monomer besides the above, for example, ethylene, a propylene, octene, and dodecen, The polyenes of the carbon numbers 6-20, such as an annular olefin of the carbon numbers 7-20, such as a pinene, a limonene, and a myrcene Acrylic ester (meta), such as the methyl of an acrylic acid, ethyl, butyl, octyl, phenyl, and SUATERIRU ester, (Meta) vinyl chloride; -- vinylidene-chloride; -- 1,2-dichloroethylene; -- trichloroethylene; -- tetrachloroethylene; -- vinyl fluoride; -- vinylidene fluoride; -- halogenation vinyl, such as 1 and 2-difluoro ethylene; trifluoro ethylene; tetrafluoroethylene; vinyl bromide, -- Vinylsilane, such as trialkyl vinylsilane and thoria RUKOKISHI vinylsilane alpha, such as a methyl vinyl ketone and a phenyl vinyl ketone, and beta-partial saturation ketones Furthermore, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylonitrile, vinyl acetate, a maleic acid, a maleate, a maleic anhydride, a cyclopropane and its derivative, a cyclobutane and its derivative, oxetane and its derivative, a tetrahydrofuran And the dithiol of the derivative, acetylene and its derivative, alpha, beta-partial saturation aldehyde, alpha, beta-partial saturation ester, and carbon numbers 2-10 etc. is mentioned.

[0008] moreover, as a monomer contained among naphtha-cracking oils in the fraction of -10-80 degrees C of boiling points The fraction of C4-C6 is mainly contained. As a polymerization nature component For example, a C4:1-butene, 2-butene, isobutene, 1,3-butadiene, A C5:1-pentene, 2-pentene, a 2-methyl-1-butene, a 3-methyl-1-butene, a 2-methyl-2-butene (isoprene), 1,3-pentadiene, cyclopentene, a cyclopentadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, A C6:1-hexene, 2-hexene, 3-hexene, 4-methyl-1-pentene, a 4-methyl-2-pentene, a 2-methyl-2-pentene, 2-methyl-1-pentene, a 3-methyl-2-pentene, a 2-ethyl-1-butene, 2, a 3-dimethyl-1-butene, A 2 and 3-dimethyl-2-butene, 2, and 2-dimethyl-1-butene, 1, 3-hexadiene, 1, 4-hexadiene, the 2-methyl-1, 4-pentadiene, the 3-methyl-1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 2, 4-hexadiene, the 2-methyl-1, 3-pentadiene, 3-methyl-1,3-pentadiene, 4-methyl-1,3-pentadiene, a cyclohexene, 1, 3-cyclohexadiene, 1, 4-cyclohexadiene, 1-methyl cyclopentene, 3-methyl cyclopentene, 4-methyl cyclopentene etc. is mentioned.

[0009] Next, (B) resin comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of (A) resin obtained as mentioned above, and/or all [ a part or ]. There is especially no limit about the approach of this hydrogenation, and a well-known approach can be used conventionally. What has number average molecular weight in the range of 400-3000 is suitable for the toner binder resin of this invention. Moreover, the thing in the range whose softening temperature is 80-140 degrees C is desirable, and what is in the range which is 100-130 degrees C especially is much more suitable. Furthermore, as toner binder resin, when the bromine number before the hydrogenation of a and binder resin is set to c for the bromine number of binder resin, that whose value of a/c is 0.45 or less is excellent in especially blocking resistance, and suitable. in addition, [(iodine number of iodine number-perfect hydrogenation resin of resin concerned)/(iodine number of iodine number-perfect hydrogenation resin of non-hydrogenation resin) ]x this numeric value of whose is a numeric value showing the rate of hydrogenation given in JP,8-278658,A -- substantially synonymous (since it is bromine-number = iodine number x0.630 and can approximate with the bromine number of perfect hydrogenation resin, and iodine number =0) with 100 (%). the contact heating pressure according [ such toner binder resin especially of this invention ] to a heat roll -- a law -- it is suitable as binder resin of a wear toner. Next, the toner for electrostatic-charge image development of this invention is explained. As toner resin, the toner of this invention is usually 70 % of the weight or more preferably 1% of the weight or more, although two or more sorts are contained and especially a limit does not have [ a kind or ] the content of the sum total of the binder resin of this invention in toner resin in the binder resin of said this invention. Especially when the content of this binder resin is 70 % of the weight or more, the grindability at the time of toner manufacture is good. Moreover, there is a possibility that the effectiveness of this invention may not fully be demonstrated for the content of this binder resin at less than 1 % of the weight.

[0010] In the toner of this invention, an elastomer can be used with the binder resin of this invention as toner resin. The rheology property at the time of melting improves by using this elastomer together, and offset generating temperature becomes high. As this elastomer, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration out of a well-known thing conventionally. As this elastomer For example, nitrile rubber, ethylene propylene rubber, chloroprene rubber, silicone rubber, a fluororubber, ethylene-acrylic rubber, a polyester elastomer, epichlorohydrin rubber, acrylic rubber, liquid rubber, chlorinated polyethylene, butadiene rubber, A styrene-butadiene copolymer, natural rubber, 1, 2-polybutadiene, isobutylene isoprene rubber, chlorosulfonated polyethylene, polysulfide rubber, polyurethane rubber, the styrene system TPE (thermoplastic elastomer), The olefin system TPE, the urethane system TPE, the ester system TPE, the polyvinyl chloride system TPE, isobutylene-isoprene-rubber graft polyethylene, a transformer 1, 4-polysoprene ionomer, the natural rubber system TPE, etc. are applicable. A styrene-butadiene copolymer is especially desirable.

[0011] One sort of these elastomers may be used and they may be used combining two or more sorts. Moreover, when using together the binder resin and the above-mentioned elastomer of this invention, the content of the elastomer occupied to all toner resin has 30 or less desirable % of the weight. When this content exceeds 30 % of the weight, there is a possibility that the grindability at the time of toner manufacture may fall. Moreover, in the toner of this invention, a wax can be used with the binder resin of this invention as toner resin. By using this wax together, tuck-proof nature can improve further and Tm can be reduced greatly, without reducing most Tg(s). As this wax, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration out of a well-known thing conventionally. As this wax, \*\* and a vegetable wax, carnauba wax, a candelilla wax, wax, beeswax, a mineral wax, a petroleum wax, paraffin wax, a micro crystallin wax, petrolatum, polyethylene wax, oxidation polyethylene wax, a polypropylene wax, an oxidation polypropylene wax, a higher-fatty-acid wax, higher-fatty-acid ester wax, carnauba wax, the Fischer Tropsch wax, etc. are suitable, for example. Moreover, as resin according to a wax, styrene oligomer, an amorphous Pori alpha olefin, etc. are used suitably. The Fischer Tropsch wax and styrene oligomer are desirable also in especially inside. One sort of these waxes may be used and they may be used combining two or more sorts. Moreover, when using together the binder resin and the above-mentioned wax of this invention, the content of the wax occupied to all toner resin has 30 or less desirable % of the weight. If this content exceeds 30 % of the weight, Tg will fall, and there is a possibility that blocking resistance may get worse. Moreover, said elastomer and this wax can be used together. A thing 140 degrees C or less has the desirable minimum fixation temperature, and especially a thing 130 degrees C or less is suitable for the toner of this invention.

[0012] Moreover, well-known thermoplastics can be conventionally used together by request in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As this well-known thermoplastics, conventionally for example Polyester resin (An alcoholic component:) alpha, such as ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, propylene glycol, 1, 4-bis(hydroxymethyl) cyclohexane, bisphenol A, and bisphenol A-ethylene glycol denaturation diol, 1, and 3-propylene glycol, omega-alkylene diol (C 2-12), Hydrogenation bisphenol A, Bisphenol F, and bisphenol F-ethylene glycol denaturation diol, Bisphenol S, and bisphenol S-

ethylene glycol denaturation diol, biphenol, and biphenol-ethylene glycol acidity diol, A neo cutting-pliers glycol, the polyhydric alcohol more than trivalence, a carboxylic acid : Aliphatic series dicarboxylic acid, alicyclic dicarboxylic acid, aromatic series dicarboxylic acid, the multiple-valued carboxylic acid more than trivalence, A polystyrene, chloro polystyrene, Polly alpha-methyl-styrene, Polly 4-methoxy styrene, Polly 4-hydroxystyrene, and styrene-chloro styrene copolymer, a styrene-propylene copolymer, a styrene-vinyl chloride copolymer, a styrene-maleic-acid copolymer, A styrene-vinyl acetate copolymer, a styrene-acrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, FENISU ester), A styrene-methacrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), A styrene-alpha-chloro methyl-acrylate copolymer, a styrene-acrylonitrile-acrylic ester copolymer, an alpha-methyl-styrene-acrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), An alpha-methyl-styrene-methacrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), An alpha-methyl-styrene-alpha-chloro methyl-acrylate copolymer, an alpha-methyl-styrene-acrylonitrile-acrylic ester copolymer, vinyl chloride resin, rosin denaturation maleic resin, phenol resin, an epoxy resin, polyethylene resin, polypropylene resin, Ionomer resin, polyurethane resin, silicone resin, ketone resin, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, xylene resin, polyvinyl butyral resin, etc. are mentioned. One sort of these thermoplastics may be used and it may be used combining two or more sorts.

[0013] To the toner resin used for the toner of this invention, or it, a well-known antioxidant may be conventionally added if needed in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As this well-known antioxidant, a hindered phenolic antioxidant, an aromatic amine system antioxidant, a hindered amine system antioxidant, a sulfide system antioxidant, an organic phosphorus system antioxidant, etc. can be applied, and a hindered phenolic antioxidant is conventionally desirable especially. One sort of this antioxidant may be used and it may be used combining two or more sorts. Furthermore, to the toner resin used for the toner of this invention, or it, other additives, for example, an antioxidant, anti-ozonant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a softener, a reinforcing agent, a filler, a peptizing agent, a foaming agent, a foaming assistant, lubricant, an internal release agent, a flame retarder, the antistatic agent for a kneading lump, a coloring agent, a coupling agent, antiseptics, oderant, etc. may be added by request in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0014] The toner for electrostatic-charge image development of this invention usually contains 25 - 95 % of the weight (toner resin) of toner binders, 0 - 10 % of the weight of coloring agents, 0 - 70 % of the weight of magnetic powder, zero to electrification control agent 10 weight, and 0 - 10 % of the weight of lubricant, and 0 - 1.5 % of the weight of plasticizers and 0 - 1.5% of cleaning assistants are further added as an external additive. As the above-mentioned coloring agent, a well-known organic system or a well-known inorganic system coloring agent, for example, carbon black, oxidization copper, a manganese dioxide, an ant NIMBU rack, activated carbon, a nonmagnetic ferrite, a magnetic ferrite, magnetite, iron black, benzidine yellow, Diarylide Yellow, KINAKU drine compounds, a naphthol system azo pigment, Quinacridone, rhodamine B, a phthalocyanine, a titanium white, a zinc white, etc. are mentioned conventionally. In addition, in a magnetic toner, when the magnetic powder itself is colored (black), the activity of the above-mentioned coloring agent is not indispensable. Moreover, as magnetic powder, well-known things, such as iron, cobalt, nickel, magnetite, hematite, and a ferrite, are mentioned conventionally. 0.05-1 micrometer of particle size of this magnetic powder is usually preferably chosen in 0.1-0.5 micrometers.

[0015] An electrification control agent is the matter which can give forward or negative electrification by frictional electrification. Furthermore, as such a thing For example, the Nigrosine base EX (the ORIENT chemical-industry company make), P-51 (the ORIENT chemical-industry company make), The copy charge PXVP435 [the Hoechst A.G. make], an alkoxy \*\* amine, alkylamide, a molybdc-acid chelate pigment, PLZ1001 (Shikoku Chemicals Corp. make), BONTORON S-22 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON S-34 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON E-81 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON E-84 (the ORIENT chemical-industry company make), The SUPIRON black TRH (the Hodogaya chemical-industry company make), a thiocindigo system pigment, the copy charge NXVP434, BONTORON E-89 (the ORIENT chemical-industry company make), Magnesium fluoride, fluoride carbon, a hydroxy acid metal complex, a dicarboxylic acid metal complex, an amino acid metal complex, a diketone metal complex, a diamine metal complex, an azo content benzene-benzene derivative frame metal complex, an azo content benzene-naphthalene derivative frame metal complex, Benzyl dimethyl-hexadecylammonium chloride, DESHIRU trimethylammonium chloride, a metal complex, the Nigrosine base, Nigrosine hydronium chloride, a safranine, a crystal violet, quaternary ammonium salt, an alkyl salicylic-acid metal complex, Various kinds of well-known things, such as a calyx allene system compound, a boron compound, fluorine-containing quaternary ammonium salt, an azo system metal complex, triphenylmethane dye, and dibutyltin oxide, are conventionally applicable.

[0016] As lubricant, well-known things, such as polytetrafluoroethylene, low-molecular-weight polyolefine, a fatty acid and its metal salt, and an amide, are mentioned conventionally, for example. On the other hand, as a plasticizer used as an external additive, colloidal silica, an alumina, titanium oxide, a zinc oxide, magnesium fluoride, silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, boron nitride, titanium nitride, zirconium nitride, magnetite, molybdenum disulfide, aluminum stearate, magnesium stearate, zinc stearate, etc. are mentioned to the non-subtlety particle and concrete target whose particle size is dozens of nm, for example. As for this plasticizer, hydrophobing processing may be performed with coupling agents, such as a silane system and a titanium system, a higher fatty acid, silicone oil, a surfactant, etc.

[0017] Moreover, as a cleaning assistant used as an external additive, particles, such as polystyrene, polymethylmethacrylate, polyacrylate, poly benzoguanamine, silicone resin, polytetrafluoroethylene, polyethylene, and polypropylene, are mentioned, for example. There is especially no limit about the preparation approach of the toner of this invention, and a well-known approach, for example, the mechanical grinding method, a spray drying method, a chemistry polymerization method, wet granulation, etc. can be applied conventionally. In these, after the mechanical grinding method carries out the dry type blend of said toner component, carries out melting kneading and carries out coarse grinding after that, it is the approach of pulverizing with a jet pulverizer etc. eventually and making it into the particle whose volume mean particle diameter it is performing a classification because of particle-size control in a case, and is about 5-20 micrometers further. Thus, it is mixed with a carrier particle, and the prepared toner for electrostatic-charge image development is used as a developer for 2 component development, or is used as a developer for 1 component development by the toner independent. Here, as a carrier, a magnetic powder carrier, a magnetic powder resin coat carrier, a binder carrier, a glass bead, etc. are applied, for example. The particle size of these carriers is usually about 20-500 micrometers. As a magnetic powder carrier, mixture with carbide, such as nitrides, such as metallic oxides, such as an alloy with metals, such as metals, such as iron, nickel, a ferrite, magnetite, and cobalt, these metals, zinc, antimony, aluminum, lead, tin, a bismuth, beryllium, manganese, a selenium, a tungsten, a zirconium, and vanadium, or mixture, ferrous oxide, titanium oxide, and magnesium oxide, nitriding chromium, and nitriding vanadium, silicon carbide, and tungsten carbide, etc. is applied, for example.

[0018] As a magnetic powder resin coat carrier, what was covered with the following resin is used by making the above-mentioned magnetic part particle into a core material. As coat resin For example, polyethylene, silicone resin, fluororesin, styrene resin, acrylic resin, styrene-acrylic resin, polyvinyl acetate, a cellulosic, maleic resin, an epoxy resin, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Pori vinyl bromide, Pori -- bromination -- vinylidene, a polycarbonate, polyester, polypropylene, phenol resin, polyvinyl

alcohol, fumaric-acid ester resin, a polyacrylonitrile, polyvinyl ether, chloroprene rubber, acetal resin, ketone resin, and xylene resin -- Butadiene rubber, a styrene-butadiene copolymer, polyurethane, etc. are activities. This magnetic powder resin coat carrier may be made to contain a conductive particle (carbon black, conductive metallic oxide, metal-powder object), an inorganic filler (a silica, silicon nitride, boron nitride, an alumina, a zirconia, silicon carbide, boron carbide, titanium oxide, clay, talc, glass fiber), the electrification control agent of said instantiation, etc. if needed. The resin clad thickness to a carrier core material has desirable about 0.1-5 micrometers. It is used for them to the toner for electrostatic-charge image development of this invention by base materials (OHP films, such as paper and polyester etc.), being imprinted and established. As an establishing method, although \*\*\*\*\*\*, heating fixation (SURF fixation, fixation by the heat version, oven fusing, infrared lamp fixation, etc.), contact heating pressure fixing, flash plate fixation, solvent fixation, etc. are applicable, for example, contact heating pressure fixing with a heat roll is desirable.

[0019] Although the toner of this invention is applicable also as a toner of which type of magnetic 1 component development, magnetic 2 component development, nonmagnetic 1 component development, nonmagnetic 2 component development, and liquid development, it is advantageous to be used as magnetic 1 component development, magnetic 2 component development, and an object for nonmagnetic 1 component development. The toner of this invention is applicable to the various development approaches. For example, the magnetic brush development approach, the cascade development approach, the approach using the conductive magnetism toner indicated by the U.S. Pat. No. 3909258 description, The approach using the high resistance magnetism toner indicated by JP,53-31136,A, The approach indicated by JP,54-42121,A, the 55-18656 official report, the 54-43027 official report, etc., The fur brush development approach, the powder cloud method, the impression developing-negatives method, The micro toning method, the contact developing-negatives method, the touchdown developing-negatives method, the MAGUNE dynamic developing-negatives method, The jumping developing-negatives method, the FEED (Floating Electrode Effect Development) developing-negatives method, FMT (Fine Micro Toning System) It is applicable to the developing-negatives method, the NSP (Non Magnetic Single Component Development Process) developing-negatives method, etc.

[0020] The toner of this invention is applicable to any [ of corona electrical charging (a corotron type, scorotron type, etc.) and contact electrifications (an electrification roll type, electrification brush type, etc.) ] machine. Moreover, although an approach without a cleaning process, the blade method, the fur brush method, the magnetic brush method, the roller cleaning method, etc. are applicable, an approach without the blade method and a cleaning process is desirable. Next, as for the toner of this invention, it is desirable to be able to apply to both an organic electrophotography photo conductor (a laminating mold, monolayer mold) and an inorganic photo conductor (an amorphous silicon, amorphous selenium, and selenium system photo conductor, germanium system photo conductor), and to apply to an organic electrophotography photo conductor and the inorganic photo conductor using an amorphous silicon especially. furthermore, as for the toner of this invention, [ applicable to both (1) reversal development process and a forward development process ] (2) [ applicable to any printing machine of (3) monochrome applicable to any toner of forward electrification and negative electrification, and a color ] (4) -- it is applicable to (5) copying machines applicable to both an analog printing machine and a digital printing press, printers (a laser beam printer, liquid crystal shutter printer, etc.), facsimile, and these compound machines -- etc. -- it has the description.

[0021]

[Example] Next, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the softening temperature (Tm) of each resin, the bromine number, and average molecular weight were measured according to the following approach.

(1) Softening temperature (Tm)

JIS Based on K-2207, it measured with the ring and ball method.

(2) Bromine number JIS It measured based on K-2605.

(3) By the mean-molecular-weight gel-permeation-chromatography (GPC) method, the number average molecular weight and weight average molecular weight of polystyrene conversion were measured.

[0022] The metal catalyst insertion basket is beforehand fixed to the stirring aerofoil of the autoclave made from stainless steel of 111. of synthetic examples. 5g of palladium system catalyst made from Nissan gar DORA G-68C was put in into this basket. Next, 5-vinyl-2-norbornene 500g was added into the autoclave. Subsequently, after adding hydrogen in the autoclave and making it react by -G 80 degrees C and the pressure of 10kg/cm<sup>2</sup> for about 6 hours, contents were taken out after radiation cooling and depressuring. This was distilled and the fraction A of 61-62 degrees C of boiling points and 39mmHg (39 % of the weight, 2-ethylidene norbornane: 2-vinyl norbornane : 60 % of the weight, a strange component : 1 % of the weight) was obtained.

[0023] AlCl<sub>3</sub> 1.9g and 20ml of toluene were taught to the glass autoclave of 21l. of synthetic examples, and mixture (fraction A91g, isoprene 50g, and toluene 165g) was dropped over about 15 minutes from the proof-pressure cylinder under stirring, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued succeedingly for 2 hours. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and the catalyst was decomposed and rinsed. Resin B (softening temperature: 106 degrees C, number-average-molecular-weight:700) was obtained by distilling an organic layer after filtration with a glass filter, and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0024] AlCl<sub>3</sub> 1.4g and 20ml of hexanes were taught to the glass autoclave of 31l. of synthetic examples, and mixture (fraction A52g, vinyltoluene 50g, and hexane 120g) was dropped over about 15 minutes from the proof-pressure cylinder under stirring, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued succeedingly for 3 hours. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and the catalyst was decomposed and rinsed. Resin C (softening temperature: 100 degrees C, number-average-molecular-weight:640) was obtained by distilling an organic layer after filtration with a glass filter, and removing an unreacted object and a low polymerization object and a hexane.

[0025] AlCl<sub>3</sub> 1.6g and 20ml of toluene were taught to the glass autoclave of 41l. of synthetic examples, and the mixture of 2-norbornene 68g, 1,3-pentadiene 50g, and toluene (140g) was dropped over about 15 minutes from the proof-pressure cylinder under stirring, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued succeedingly for 3 hours. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and the catalyst was decomposed and rinsed. Resin D (softening temperature: 101 degrees C, number-average-molecular-weight:710) was obtained by distilling an organic layer after filtration with a glass filter, and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0026] AlCl<sub>3</sub> 1.3g and 20ml of xylenes are taught to the glass autoclave of 51l. of synthetic examples. C fraction the bottom of stirring, and whose fraction A81g and boiling point are 25-50 degrees C (butene: 1% of the weight) butadiene: -- the shape of 1 % of the weight and a chain -- monoolefin:15 % of the weight and cyclopentene: -- 4% of the weight Isoprene : 7 % of the weight, 1,3-pentadiene:13 % of the weight, 1, 4-pentadiene:2 % of the weight, cyclopentadiene: -- 1 % of the weight and dicyclopentadiene:1 % of the weight: -- un--- the mixture of synthetic component:55 % of the weight 44g and a xylene (95g) was dropped over about 15 minutes from the proof-pressure cylinder, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued succeedingly for 3 hours. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and the

catalyst was decomposed and rinsed. Resin E (softening temperature: 102 degrees C, number-average-molecular-weight:650) was obtained by distilling an organic layer after filtration with a glass filter, and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0027] AlCl<sub>3</sub> 2.4g of 40 meshes and benzene 200g are stirred under nitrogen-gas-atmosphere mind at the slurry regime in 11. 4 opening flask which attached synthetic example 6 agitator, the RIBIHHI cooling pipe, the thermometer, and the dropping funnel, and it heated so that it might become 70 degrees C. The dropping funnel was used and mixture (1,3-pentadiene 114g, cyclopentene 26g, and styrene 60g) was dropped at this over about 30 minutes. Stirring was performed for further 3 hours, keeping a reactor internal temperature at 70 degrees C. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and rinsing was performed after decomposing a catalyst. Resin F(softening temperature: 107 degrees C)170g was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and a low polymerization object.

AlCl<sub>3</sub> 2.4g of 40 meshes and benzene 200g are stirred under nitrogen-gas-atmosphere mind at the slurry regime in 11. 4 opening flask which attached synthetic example 7 agitator, the RIBIHHI cooling pipe, the thermometer, and the dropping funnel, and it heated so that it might become 70 degrees C. The dropping funnel was used and mixture (1,3-pentadiene 140g and styrene 60g) was dropped at this over about 30 minutes. Stirring was performed for further 3 hours, keeping a reactor internal temperature at 70 degrees C. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and rinsing was performed after decomposing a catalyst. Resin G (softening temperature: 113 degrees C)170g was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0028] Synthetic example 8 isopropenyl toluene (meta-object: 60-% of the weight, Para object:40 % of the weight) 255g, C5 fraction (butene: -- 1 % of the weight and pentene: -- 19% of the weight) whose boiling point is 25-50 degrees C Isoprene : 17 % of the weight, pentadiene:12 % of the weight, cyclopentene:4 % of the weight, cyclopentadiene: -- 1 % of the weight -- un--- polymerization nature hydrocarbon:46 % of the weight 84g and toluene 150g are taught to an agitator, a RIBIHHI cooling pipe, a thermometer, and 11. 4 opening flask that attached the septum cap, and let it be nitrogen-gas-atmosphere mind. It cooled so that a reactor internal temperature might become 5 degrees C, and 1.35g of bottom boron-trifluoride phenol complexes of stirring was dropped. With the same temperature, after stirring for further 3 hours, the sodium-hydroxide water solution was added 10% of the weight, and the catalyst was decomposed, and it rinsed until it became neutrality. Resin H(softening temperature: 101-degree-C, bromine-number:14g/100g)225g was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and low polymerization object and toluene. Resin H50g, cyclohexane 50g, and 5g (N-113B: product made from the JGC chemistry) of nickel catalysts were taught to the 500ml autoclave made from stainless steel, and the hydrogenation reaction was performed for 30 minutes at hydrogen pressure:40 kg/cm<sup>2</sup> and G, and the temperature of 200 degrees C. The reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed the solvent and hydrogenation resin H (softening temperature: bromine (it expresses a/c hereafter):0.27 [ of 106 degrees C, the bromine numbers 3.8g/100g, and hydrogenation resin ] of the bromine number / non-hydrogenation resin, number-average-molecular-weight:780) was obtained.

[0029] 75g [ of alpha methyl styrene ] and isopropenyl toluene (alt.: 2-% of the weight, meta:91 % of the weight, Para:6 % of the weight) 25g and toluene 200g were taught, and 1g of boron-trifluoride-phenol complexes was dropped at the 500ml flask equipped with synthetic example 9 thermometer and the agitator over about 20 minutes under stirring, keeping temperature at 5 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued successingly for 3 hours. 50g of sodium-hydroxide water solutions was added to the obtained reaction mixed solution 2% of the weight, stirring was continued for 30 more minutes, and the catalyst was decomposed. Next, after rinsing a reaction mixed solution until it became neutrality, Resin I (softening temperature: 103 degrees C, number-average-molecular-weight:650) was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0030] Styrene 25g, vinyltoluene 25g, and isopropenyl toluene (alt.: 2-% of the weight, meta:91 % of the weight, Para:6 % of the weight) 50g and toluene 200g were taught, and 1g of boron-trifluoride-phenol complexes was dropped at the 500ml flask equipped with synthetic example 10 thermometer and the agitator over about 20 minutes under stirring, keeping temperature at 20 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued successingly for 3 hours. 50g of 2% of the weight of sodium-hydroxide water solutions was added to the obtained reaction mixed solution, stirring was continued for 30 more minutes, and the catalyst was decomposed. Next, after rinsing a reaction mixed solution until it became neutrality, Resin J (softening temperature: 101 degrees C, number-average-molecular-weight:1070) was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0031] 50g [ of alpha methyl styrene ] and vinyltoluene 50g and toluene 200g were taught, and 1g of boron-trifluoride-phenol complexes was dropped at the 500ml flask equipped with synthetic example 11 thermometer and the agitator over about 20 minutes under stirring, keeping temperature at 36 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued successingly for 3 hours. 50g of 2% of the weight of sodium-hydroxide water solutions was added to the obtained reaction mixed solution, stirring was continued for 30 more minutes, and the catalyst was decomposed. Next, after rinsing a reaction mixed solution until it became neutrality, Resin K (softening temperature: 103 degrees C, number-average-molecular-weight:1130) was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0032] Resin L (softening temperature: 105 degrees C, bromine numbers 120g/100g) was obtained by teaching dicyclopentadiene 288g, tetrahydro indene 424g, and methyl tetrahydro indene 88g to the 122l. autoclave of synthetic examples, and removing an unreacted object and a low polymerization object from the polymer solution which was made to react 280 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours, and was obtained by distillation. Resin L100g, methylcyclohexane 100g, and 3g (product made from JGC Chemistry "N-113") of nickel catalysts are taught to the 500ml autoclave equipped with the agitator. The hydrogenation reaction (40 kg/cm<sup>2</sup> and G, 250 degrees C, 2 hours) was performed, the reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed the solvent and hydrogenation resin L (softening temperature: 107 degrees C, the bromine numbers 5g/100g, a/c:0.043) was obtained.

AlCl<sub>3</sub> 1.3g and 20ml of xylenes were taught to the autoclave made from stainless steel of 131l. of synthetic examples, and 150g of aliphatic hydrocarbon fractions of 25-100 degrees C of boiling points in steam cracking of naphtha and xylene 50g mixture were dropped over about 20 minutes from the proof-pressure cylinder under stirring, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C. At the same temperature, after dropping termination was intermittent in stirring successingly for 2 hours. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and after decomposing and rinsing a catalyst, Resin M (softening temperature: 103 degrees C, average-molecular-weight:620) was obtained by stoving.

[0033] 200g (a gas chromatography analysis result, 45 % of the weight of polymerization possible components, 2.5 % of the weight of indenes) of fractions of 140 degrees C of first drops which carry out a byproduction by steam cracking of naphtha -, and 200 degree C of \*\*\*\* was taught, and 0.8g of boron-trifluoride-ether complexes was dropped at the 500ml flask equipped with synthetic example 14 thermometer and the agitator over 30 minutes under stirring, keeping temperature at 10 degrees C. At the same temperature, after

dropping termination was intermittent in stirring successively for 4.5 hours. The sodium hydride water solution was added to the obtained reaction mixed solution, and rinsing was performed after removing a catalyst. Resin N (softening temperature: 118 degrees C, bromine numbers 20g/100g) was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and a low polymerization object.

Styrene 45g, 45g [ of alpha methyl styrene ], and isopropenyl toluene (alt.: 2-% of the weight, meta:91 % of the weight, Para:6 % of the weight) 10g and toluene 200g were taught, and 1g of boron-trifluoride-phenol complexes was dropped at the 500ml flask equipped with synthetic example 15 thermometer and the agitator over about 20 minutes under stirring, keeping temperature at 28 degrees C. At the temperature same as after dropping termination, stirring was continued successively for 4 hours. 50g of sodium-hydroxide water solutions was added to the obtained reaction mixed solution 2% of the weight, stirring was continued for 30 more minutes, and the catalyst was decomposed. Next, after rinsing a reaction mixed solution until it became neutrality, Resin R (styrene unit: 48-mol % and alpha-methyl-styrene unit:43-mol % and isopropenyl toluene unit:nine-mol %, softening temperature: 102 degree C, number-average-molecular-weight:1230) was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and a low polymerization object.

[0034] After kneading and cooling with a lab PURASUTO mill with an internal temperature [ after mixing each raw material component by the combination presentation shown in examples 1-20 and the example 1 of a comparison - the 3 1st table ] of 120 degrees C, coarse grinding was carried out using the feather mill. Subsequently, after the jet mill ground, the toner particle with a volume mean particle diameter of 10 micrometers was obtained by classifying with an air-current classifier. Under the present circumstances, the above-mentioned kneading object was fixed to the amount of supply of 2.0kg/hour, and grinding pressure force it is weak to the volume mean particle diameter of 10 micrometers was measured by accommodation of the grinding pressure force. The toner for electrostatic-charge image development was obtained by adding the titania particle [Idemitsu Kosan make and Idemitsu titania] 0.5 weight section, and mixing with a Henschel mixer to the obtained toner particle 100 weight section. When evaluating this toner as a toner for 2 component development methods, the Idemitsu carrier (Idemitsu Kosan make: polyethylene coat carrier) was used as a carrier. In addition, the toner particle and the toner were evaluated according to the following point. A result is shown in the 2nd table.

[0035] (1) Preservation stability (blocking resistance)

After putting 10g of toner particles into the 100ml beaker and holding in a 50-degree C thermostat for 24 hours, the state of aggregation was evaluated in accordance with the following criteria.

O : Condensation and binding are not seen at all.

O : Although slight condensation is seen, it acts as a delump by shaking a beaker lightly, and a fluidity is regained.

x condensation of is done and it is the copying machine ("5039" by FUJI Xerox Corp. was converted, and it considered as the testing machine for the minimum fixation temperature and an offset generating thermometry.) of delump impossible (2) low-temperature fixable (the minimum fixation temperature) one and offset-proof nature marketing. : The converting point is as follows.

- The product made from an amorphous silicon was used for the photo conductor at the time of forward electrification toner assessment, and it used the organic electrophotography photo conductor at the time of negative electrification toner assessment.

- Temperature of the heat roll section of the fixation section was made adjustable, and temperature of the fixation section was made measurable.

- Photo conductor surface potential and magnet roller bias potential were made adjustable.

The minimum fixation temperature and offset generating temperature were measured using this testing machine.

[0036] (3) Toner productivity (grindability)

In the process which grinds the toner particle which carried out coarse grinding with the feather mill with a jet mill, the grinding pressure force was measured and the grindability was evaluated in accordance with the following criteria.

O : The grinding pressure force is 3.5kg/cm<sup>2</sup>. Following O : The grinding pressure force is 3.5kg/cm<sup>2</sup>. It is 4.5kg/cm<sup>2</sup> above.

Following x : The grinding pressure force is 4.5kg/cm<sup>2</sup>. They are (4) glass transition temperature (Tg) above.

About the glass transition temperature of a toner, it is JIS. Based on K-7121, the midpoint glass transition temperature in second heating was measured.

[0037]

[A table 1]

第 1 表-1

実 施 例	トナー配合組成			
	樹脂		エラストマー	ワックス
	種類	(重量部)	(重量部)	(重量部)
実 施 例	1	B	80	10
	2	C	80	10
	3	D	80	10
	4	E	70	10
	5	F	80	10
	6	G	80	10
	7	H	80	10
	8	水添H	80	10
	9	水添H	90	10
	10	水添H	90	—

[0038]  
[A table 2]

第 1 表-2

		トナー配合組成		
		他樹脂		CCA
		種類	(重量部)	(重量部)
実施例	1	—	—	2 7
	2	—	—	2 7
	3	—	—	2 7
	4	—	—	2 7
	5	—	—	2 7
	6	—	—	2 7
	7	—	—	2 7
	8	—	—	2 7
	9	—	—	2 7
	10	—	—	2 7

[0039]  
[A table 3]

第 1 表-3

		トナー配合組成		
		樹脂		エラストマー
		種類	(重量部)	(重量部)
実施例	11	水添H	100	— —
	12	水添H	55	15 20
	13	C	70	— 10
	14	水添H	40	20 25
	15	K	75	10 15
	16	I	75	10 15
	17	J	75	10 15
	18	L	80	10 10
	19	水添L	80	10 10
	20	R	75	10 15
比較例	1	M	70	10 20
	2	N	70	10 20
	3	—	—	— —

[0040]  
[A table 4]

第 1 表-4

		トナー配合組成		
		他樹脂		CCA
		種類	(重量部)	(重量部)
実施例	11	—	—	2
	12	P	10	2
	13	Q	20	2
	14	P	15	2
	15	—	—	2
	16	—	—	2
	17	—	—	2
	18	—	—	2
	19	—	—	2
	20	—	—	2
比較例	1	—	—	2
	2	—	—	2
	3	P	100	2

[0041] Resin P : Polyester resin (softening temperature: 110 degrees C, acid-number: 5.0 mgKOH/g)

Resin Q : Styrene-butyl acrylate copolymerization resin (a styrene unit / butyl acrylate unit weight ratio = 75/25, weight-average-molecular-weight: 110000, Tg: 58 degree C)

Elastomer : styrene-butadiene resins (softening temperature: 145 degrees C, Tg: 53 degree C), made in Goodyear "priorite S-5B"

Wax : the Fischer Tropsch wax (downward melting point: 117 degrees C, C38 - C93 component content), product made from SAZARU "Para Flint C105"

CCA: An electrification control agent and "BONTORON S-34" (chromium content metal color) by the ORIENT chemical-industry company

CB : Carbon black and "MA-100" by Mitsubishi Chemical

[0042]

[A table 5]

第 2 表-1

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		Tg (°C)	耐かき性	最低定着 温度 (°C)	わセト発生 温度 (°C)	粉碎性
実施例	1	64	○	122	210<	◎
	2	68	○	119	205	◎
	3	64	○	120	205	◎
	4	63	○	128	210<	◎
	5	66	◎	122	210<	◎
	6	67	◎	125	210<	◎
	7	66	◎	126	210<	◎
	8	65	◎	118	210<	◎
	9	66	○	121	210<	◎
	10	65	◎	117	205	◎

[0043]

[A table 6]

第 2 表-2

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		T <sub>g</sub> (°C)	耐加熱性	最低定着 温度 (°C)	わせつ発生 温度 (°C)	粉碎性
実 施 例	11	64	○	118	200	◎
	12	66	◎	128	210<	○
	13	65	○	139	210<	◎
	14	67	○	182	210<	○
	15	65	◎	133	210<	◎
	16	66	◎	135	210<	◎
	17	64	◎	128	210<	◎
	18	61	○	112	195	○
	19	65	◎	115	200	◎
	20	65	◎	131	210<	◎
比 例 例	1	62	×	129	210<	◎
	2	64	×	135	210<	◎
	3	64	◎	141	210<	×

[0044]

[Effect of the Invention] The toner binder resin for electrostatic-charge image development of this invention is binder resin of the toner used in order to develop the electrostatic latent image formed in a xerography, an electrostatic recording method, an electrostatic printing method, etc., and can give the toner excellent in low-temperature fixable one, blocking resistance, tuck-proof nature, a toner grindability, etc.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-052614

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 09-207784

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : HIKOSAKA TAKAAKI  
SAKAMOTO HIDEJI  
FUJIOKA TOYOZOU  
MITSUNE TOSHIHIRO

---

**(54) TONER BINDER RESIN, AND TONER USING SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide binder resin for toner for development of an electrostatic image which is excellent in low temperature fixing capability, blocking resistance, tacking resistance, and toner crushing capability, and toner using same.

**SOLUTION:** Binder resin for toner for development of an electrostatic image comprises at least one sort selected among resin obtained by polymerization of at least one sort of monomer of cyclopentadiene, dicyclopentadiene, and dihydronaphthalene, copolymer resin obtained by polymerization of above monomer with other polymerization monomer, and hydrogen additive of such resin, and toner for development of an electrostatic image comprises the binder resin.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 27.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-052615  
(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

(21)Application number : 09-207785 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 01.08.1997 (72)Inventor : HIKOSAKA TAKAAKI  
SAKAMOTO HIDEJI  
FUJIOKA TOYOZOU  
MITSUNE TOSHIHIRO

## (54) TONER BINDER RESIN, AND TONER USING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide binder resin for toner for development of an electrostatic image which is excellent in low temperature fixing capability, blocking resistance, tacking resistance, and toner crushing capability, and toner using same.

**SOLUTION:** Binder resin for toner for development of an electrostatic image comprises at least one sort selected among (A) resin obtained by polymerization of at least one sort of monomer generated by thermal decomposition of petroleum naphtha, and having carbon-carbon unsaturated couplings, and denatured monomer of it, and (B) resin comprising above resin in which hydrogen is added to part or all of the carbon-carbon unsaturated couplings and/or aromatic rings, and toner for development of an electrostatic image comprises the binder resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2004  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-52615

(43) 公開日 平成11年(1999)2月26日

(51) Int.Cl.  
G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08  
3 2 1  
3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-207785

(22) 出願日

平成9年(1997)8月1日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 彦坂 高明

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 坂元 秀治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 藤岡 東洋蔵

山口県徳山市新宮町1-1

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー樹脂及びそれを用いたトナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、耐ブロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性などに優れる静電荷像現像用トナーのバインダー樹脂及びそれを用いたトナーを提供すること。

【解決手段】 (A) 石油ナフサの熱分解によって生成し、炭素-炭素不飽和結合を有するモノマー及びその変性モノマーの少なくとも一種を重合して得られた樹脂、及び(B) 上記樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂、並びにこのバインダー樹脂を用いた静電荷像現像用トナーである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 石油ナフサの熱分解によって生成する炭素-炭素不飽和結合を有するモノマー及びその変性モノマーの少なくとも一種を重合して得られた樹脂、及び (B) 上記樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項2】 (A) 樹脂が、(イ) ナフサ分解油のうち沸点-10～80°Cの留分中に含まれる炭素数4～6の鎖状若しくは環状オレフィン及び/又はジエンをディールスアルダー反応で環化二量化させてなる脂肪族環状不飽和炭化水素モノマー、(ロ) このモノマーの二重結合の一部又は全部が異性化したモノマー及び(ハ) 前記(イ) モノマーの二重結合の一部が還元されたモノマーの中から選ばれた少なくとも一種のモノマーの重合体及び/又は他の重合性モノマーとの共重合体である請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項3】 (A) 樹脂が、2-ノルボルネン；2-メチル-2-ノルボルネン；5-メチル-2-ノルボルネン；6-メチル-2-ノルボルネン；2, 5-ジメチル-2-ノルボルネン；2, 6-ジメチル-2-ノルボルネン；5-ビニルノルボルネン；2-ビニルノルボルナン；2-エチリデンノルボルナン；2-イソプロペニルノルボルナン及び2-イソプロピリデンノルボルナンの中から選ばれた少なくとも一種のモノマーの共重合体である請求項2記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項4】 (A) 樹脂が、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン、インデン及びアルキル置換インデンの中から選ばれた少なくとも一種のモノマーの重合体及び/又は他の重合性モノマーとの共重合体である請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項5】 (A) 樹脂が、スチレンを共重合させたものである請求項2又は4記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項6】 (A) 樹脂が、ナフサ分解油のうち沸点が-10～80°Cの留分中に含まれる炭素数4～6の鎖状若しくは環状オレフィン及びジエンから選ばれた少なくとも一種のモノマーの重合体及び/又は他の重合性モノマーとの共重合体である請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項7】 (A) 樹脂が、ナフサ分解油のうち沸点が-10～80°Cの留分中に含まれる炭素数4～6の鎖状若しくは環状オレフィン及びジエンから選ばれた少なくとも一種のモノマーとスチレンとの共重合体である請求項6記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項8】 バインダー樹脂の臭素価をa、バインダー樹脂の水素添加前の臭素価をcとした場合、a/cの

値が0.45以下である請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項9】 ヒートロール定着用である請求項1記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項10】 トナー樹脂として、請求項1～8のいずれかに記載のバインダー樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 トナー樹脂が、請求項1～8のいずれかに記載のバインダー樹脂の合計量70重量%以上を含有するものである請求項10記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 トナー樹脂が、さらにワックスを含有するものである請求項10又は11記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 トナー樹脂が、さらにエラストマーを含有するものである請求項10又は11記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 ヒートロール定着用である請求項10記載の静電荷像現像用トナー。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷像現像用トナーバインダー樹脂及びそれを用いた静電荷像現像用トナーに関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などにおいて形成される静電潜像を現像するために用いられる低温定着性、耐ブロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性などが良好なトナーを与えるバインダー樹脂及びこのバインダー樹脂を用いてなる上記性能を有するトナーに関するものである。

30 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式の複写機やプリンタなどのカラー化、省エネルギー化を達成するために、低温定着型のトナーの開発が盛んに行われている。この低温定着を達成するには、トナー樹脂の軟化温度( $T_m$ )を低下させるのが有効であるが、一般に $T_m$ を下げるに、同時にトナーのガラス転移温度( $T_g$ )も低下するため、トナーが保存状態で塊を形成する、いわゆるトナーブロッキングを起こしやすくなることが知られており、このことが定着温度を思い通りに下げられない原因となっている。この低温定着性と耐ブロッキング性という相反する要求を満足させるために、例えば(1)紙との親和性が高く、 $T_m$ や $T_g$ が高い割には定着温度が低いポリエスチル系樹脂を用いる方法(特開昭56-1952号公報)、(2)溶融特性に優れ、低温定着性に優れる石油樹脂を用いたトナー(特開平4-257868号公報)、(3)水添石油樹脂を用いたトナー(特開平4-278658号公報)などが提案されている。

【0003】 しかしながら、前記(1)のポリエスチル系樹脂を用いる方法においては、低温定着性と耐ブロッキング性はある程度改善がみられるものの、まだ両方を

同時に充分に満足しうるトナーは得られておらず、しかもポリエステル系樹脂は凝集エネルギー密度が高いため、トナー製造時の粉碎が困難になるなどの欠点があつた。一方、前記(2)の石油樹脂を用いたトナーや

(3)の水添石油樹脂を用いたトナーにおいては、低温定着性はある程度改良され、またポリエステル系樹脂で問題があつたトナー製造時の粉碎性も極めて良好であるものの、低温定着性はまだ充分に満足しうるものではない上、トナーの保存安定性については、従来知られている石油樹脂にはタック性(べとつき性)が若干あるため、トナーのTgが高い場合でも、トナーが凝集するおそれがあり、充分ではなかった。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、低温定着性、耐ブロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性を同時に充分に満足しうる静電荷像現像用トナーを与えるトナーバインダー樹脂、及びこのものを用いてなる上記の優れた性能を有する静電荷像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、石油樹脂のタック性は、樹脂原料自体が幅広い性状をもつモノマーの混合物であるため、石油樹脂は複雑な構造の樹脂混合物となり、場合によっては低重合物なども含んでいることに起因することに着目し、石油ナフサの熱分解によって得られる留分の中から、特定の構造や蒸留性状をもつモノマーを選び、これらを重合して得られた樹脂、あるいはこれらの樹脂の水素添加物が、トナーバインダー樹脂としてその目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A)石油ナフサの熱分解によって生成する炭素-炭素不飽和結合を有するモノマー及びその変性モノマーの少なくとも一種を重合して得られた樹脂、及び(B)上記樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂を提供するものである。また、本発明は、トナー樹脂として、上記バインダー樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーをも提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のトナーバインダー樹脂は、以下に示す(A)及び(B)の各樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなるものである。まず、(A)樹脂は、石油ナフサの熱分解によって生成する炭素-炭素不飽和結合を有するモノマー及びその変性モノマーの少なくとも一種を重合して得られた樹脂である。これらの樹脂は、例えばカチオン重合、ラジカル重合、熱重合、アニオン重合、イオン配位重合、懸濁重合、乳化重

合、遷移金属錯体を用いた重合などにより、モノマーを重合させたのち、未反応モノマー、低重合物あるいは溶媒などを蒸留などの手段によって除去することにより、製造することができる。この(A)樹脂としては、以下に示すものが好適である。すなわち、(1)(イ)ナフ分解油のうち沸点が-10~80°Cの留分中に含まれる炭素数4~6の鎖状オレフィン及び/又はジエンをディールスアルダー反応で環化二量化させてなる脂肪族環状不飽和炭化水素モノマー、(ロ)このモノ

10 マーの二重結合の一部又は全部が異性化したモノマー及び(ハ)前記(イ)モノマーの二重結合の一部が還元されたモノマーであって、好ましくは2-ノルボルネン；2-メチル-2-ノルボルネン；5-メチル-2-ノルボルネン；6-メチル-2-ノルボルネン；2, 5-ジメチル-2-ノルボルネン；2, 6-ジメチル-2-ノルボルネン；5-ビニルノルボルネン；2-ビニルノルボルナン；2-エチリデンノルボルナン；2-イソプロペニルノルボルナン及び2-イソプロピリデンノルボルナンなどのノルボルネン類、(2)C8~C10留分中

20 に含まれる芳香族ビニル系モノマー、具体的にはスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン、インデン、アルキル置換インデンなど、(3)ナフサ分解油のうち沸点が-10~80°Cの留分中に含まれる炭素数4~6の環状オレフィン及びジエン、(4)ナフサ分解油のうち沸点が-10~80°Cの留分中に含まれる炭素数4~6の鎖状オレフィン及びジエンの中から選ばれた少なくとも一種のモノマーを重合して得られた樹脂、これらのモノマーと他の重合性モノマーとを重合して得られた共重合樹脂、及びこれらの樹

30 脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂が好適である。

【0007】上記他の重合性モノマーとしては、公知のモノマー、例えばエチレン、プロピレン、オクテン、ドデセンなどの炭素数2~20の鎖状オレフィン、ビネンなどの炭素数7~20の環状オレフィン、リモネン、ミルセンなどの炭素数6~20のポリエン類、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニル、スアテリルエステルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、塩化ビニル；塩化ビニリデン；1, 2-ジクロ

40 ロエチレン；トリクロロエチレン；テトラクロロエチレン；フッ化ビニル；フッ化ビニリデン；1, 2-ジフルオロエチレン；トリフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン；臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、トリアルキルビニルシラン、トリアルコキシビニルシランなどのビニルシラン類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのα, β-不飽和ケトン類、さらにはアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、酢酸ビニル、マレイン酸、マレイン酸エステル、無水マレイン酸、シクロプロパン及びその誘導体、シクロブタン及び

50 その誘導体、オキセタン及びその誘導体、テトラヒドロ

5  
フラン及びその誘導体、アセチレン及びその誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステル、炭素数2~10のジチオールなどが挙げられる。

【0008】また、ナフサ分解油のうち沸点-10~80°Cの留分中に含まれるモノマーとしては、C4~C6の留分が主に含まれており、そのうち重合性成分としては、例えばC4:1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1, 3-ブタジエン、C5:1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン(イソブレン)、1, 3-ペンタジエン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、C6:1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、2-ジメチル-1-ブテン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、2-メチル-1, 4-ペンタジエン、3-メチル-1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、シクロヘキセン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテンなどが挙げられる。

【0009】次に、(B)樹脂は、上記のようにして得られた(A)樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなるものである。この水素添加の方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。本発明のトナーバインダー樹脂は、数平均分子量が400~3000の範囲にあるものが好適である。また、軟化点が80~140°Cの範囲にあるものが好ましく、特に100~130°Cの範囲にあるものが一層好適である。さらに、トナーバインダー樹脂としては、バインダー樹脂の臭素価をa、バインダー樹脂の水素添加前の臭素価をcとした場合、a/cの値が0.45以下であるものが、特に耐ブロッキング性に優れ、好適である。なお、この数値は、特開平8-278658号公報記載の水素添加率を表す数値である[(当該樹脂のヨウ素価-完全水添樹脂のヨウ素価)/(未水添樹脂のヨウ素価-完全水添樹脂のヨウ素価)]×100(%)と、実質的に同義である(臭素価=ヨウ素価×0.630であり、かつ完全水添樹脂の臭素価及びヨウ素価=0と近似できるため)。このような本発明のトナーバインダー樹脂は、特にヒートロールによる接触加熱圧力定着用トナーのバインダー樹脂として好適である。次に、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。本発明のトナーは、トナー樹脂として、前

記本発明のバインダー樹脂を一種又は二種以上含有するものであって、トナー樹脂中の本発明のバインダー樹脂の合計の含有量は特に制限はないが、通常1重量%以上、好ましくは70重量%以上である。該バインダー樹脂の含有量が70重量%以上の場合は、トナー製造時の粉碎性が特に良好である。また、該バインダー樹脂の含有量が1重量%未満では、本発明の効果が充分に発揮されないおそれがある。

【0010】本発明のトナーにおいては、トナー樹脂として、本発明のバインダー樹脂と共に、エラストマーを用いることができる。このエラストマーを併用することで溶融時のレオロジー特性が向上し、オフセット発生温度が高くなる。このエラストマーとしては、特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このエラストマーとしては、例えばニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロブレンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、エチレンアクリルゴム、ポリエステルエラストマー、エビクロルヒドリンゴム、アクリルゴム、液状ゴム、塩素化ポリエチレン、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、天然ゴム、1, 2-ポリブタジエン、ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、多硫化ゴム、ウレタンゴム、スチレン系TPE(熱可塑性エラストマー)、オレフィン系TPE、ウレタン系TPE、エステル系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ブチルゴムグラフトポリエチレン、トランス1, 4-ポリイソブレンアイオノマー、天然ゴム系TPEなどが適用可能である。特にスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。

【0011】これらのエラストマーは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明のバインダー樹脂と上記エラストマーを併用する場合には、全トナー樹脂に占めるエラストマーの含有量は30重量%以下が好ましい。この含有量が30重量%を超えるとトナー製造時の粉碎性が低下するおそれがある。また、本発明のトナーにおいては、トナー樹脂として、本発明のバインダー樹脂と共に、ワックスを用いることができる。このワックスを併用することで、耐タック性がさらに向上し、Tgをほとんど低下させずにTmを大きく低下させることができる。このワックスとしては特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このワックスとしては、例えば動・植物ワックス、カルナウバワックス、キャンドリラワックス、木蠟、蜜蠟、鉱物ワックス、石油ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリブロピレンワックス、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、カルナバワックス、フィッシャートロブッシュワックスなどが好適である。またワックスに準じた樹脂として、スチレンオリゴマー、非晶性ポリ $\alpha$ -オ

レフィンなども好適に用いられる。中でも特にフィッシャー・トロブッシュワックス及びスチレンオリゴマーが好ましい。これらのワックスは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明のバインダー樹脂と上記ワックスを併用する場合には、全トナー樹脂に占めるワックスの含有量は30重量%以下が好ましい。この含有量が30重量%を超えるとTgが低下し、耐ブロッキング性が悪化するおそれがある。また、前記エラストマーとのワックスを併用することができる。本発明のトナーは、最低定着温度が140°C以下のものが好ましく、特に130°C以下のものが好適である。

【0012】また、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、従来公知の熱可塑性樹脂を併用することができる。この従来公知の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂（アルコール成分：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、ビスフェノールA-エチレングリコール変性ジオール、1,3-プロピレングリコール等の $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレンジオール（C2~12）、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールF-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールS、ビスフェノールS-エチレングリコール変性ジオール、ビフェノール、ビフェノール-エチレングリコール酸性ジオール、ネオベンチグリコール、三価以上の多価アルコール、カルボン酸：脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、三価以上の多価カルボン酸）、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ-4-メトキシスチレン、ポリ-4-ヒドロキシスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-ブロビレン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニスエステル）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン

樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0013】本発明のトナー又はそれに用いるトナー樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の酸化防止剤を必要に応じて添加してもよい。この従来公知の酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、スルフィド系酸化防止剤、有機リン系酸化防止剤などが適用可能であり、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。この酸化防止剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、本発明のトナー又はそれに用いるトナー樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、他の添加剤、例えば老化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、補強剤、充填材、素練り促進剤、発泡剤、発泡助剤、滑剤、内部離型剤、難燃剤、練り込み用帶電防止剤、着色剤、カップリング剤、防腐剤、付香剤などを添加してもよい。

【0014】本発明の静電荷像現像用トナーは、通常、トナー・バインダー（トナー樹脂）25~95重量%、着色剤0~10重量%、磁性粉0~70重量%、荷電制御剤0~10重量%及び滑剤0~10重量%を含有し、さらに外添剤として、流動化剤0~1.5重量%及びクリーニング助剤0~1.5%が添加されている。上記着色剤としては、従来公知の有機系又は無機系着色剤、例えばカーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アリニンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイト、鉄黒、ベンジジンイエロー、ジスアゾイエロー、キナクドリン、ナフトール系アゾ顔料、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニン、チタン白、亜鉛華などが挙げられる。なお、磁性トナーにおいて、磁性粉そのものが有色（黒）である場合、上記着色剤の使用は必須ではない。また、磁性粉としては例えば鉄、コバルト、ニッケル、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト、など、従来公知のものが挙げられる。この磁性粉の粒径は、通常0.05~1μm、好ましくは0.1~0.5μmの範囲で選ばれる。

【0015】さらに、荷電制御剤は、摩擦帶電により正又は負の荷電を与える物質であり、このようなものとしては、例えば、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業社製）、P-51（オリエント化学工業社製）、コピーチャージPXVP435〔ヘキスト（株）製〕、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、PLZ1001（四国化成工業社製）、ポントロンS-22（オリエント化学工業社製）、ポントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ポントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ポントロンE-84（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、チオインシゴ系顔料、

コピーチャージNXVP434、ポントロンE-89  
(オリエント化学工業社製)、フッ化マグネシウム、フッ化カーボン、オキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジアミン金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ベンゼン誘導体骨格金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ナフタレン誘導体骨格金属錯体、ベンジルジメチル-ヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、金属錯体、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニン、クリスタルバイオレット、4級アンモニウム塩、アルキルサリチル酸金属錯体、カリックスアレン系化合物、ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩、アゾ系金属錯体、トリフェニルメタン系染料、ジブチルスズオキサイドなど従来公知の各種のものが適用可能である。

【0016】滑剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸及びその金属塩やアミドなど、従来公知のものが挙げられる。一方、外添剤として用いられる流動化剤としては、例えば粒径が数十nmの無機微粒子、具体的にはコロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。この流動化剤は、シラン系、チタン系などのカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル、界面活性剤などで疎水化処理が施されていてもよい。

【0017】また、外添剤として用いられるクリーニング助剤としては、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリベンゾグアナミン、シリコーン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微粒子が挙げられる。本発明のトナーの調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法、例えば機械的粉碎法、噴霧乾燥法、化学重合法、湿式造粒法などが適用できる。これらの中で、機械的粉碎法は、前記トナー成分を乾式ブレンドしたのち、溶融混練し、その後粗粉碎してから、最終的にジェット粉碎機などで微粉碎し、さらに場合によっては粒径制御のため、分級を行うことで、体積平均粒径が5～20μm程度の微粒子とする方法である。このようにして、調製された静電荷像現像用トナーは、キャリヤ粒子と混合されて、二成分現像用の現像剤として使用されるか又はトナー単独で一成分現像用の現像剤として使用される。ここで、キャリヤとしては、例えば磁性粉キャリヤ、磁性粉樹脂コートキャリヤ、バインダーキャリヤ、ガラスピースなどが適用される。これらのキャリヤの粒径は、通常20～500μm程度である。磁性粉キャリヤとしては、例えば鉄、ニッケル、フェライト、

マグネタイト、コバルト等の金属、これらの金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ペリリウム、マンガン、セレン、タンクスチタン、ジルコニウム、バナジウム等の金属との合金、あるいは混合物、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化タンクスチタン等の炭化物との混合物などが適用される。

【0018】磁性粉樹脂コートキャリヤとしては、上記10磁性分粒子を芯材として、以下の樹脂で被覆したものが使用される。被覆樹脂としては、例えばポリエチレン、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ臭化ビニル、ポリ臭化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリプロピレン、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、フマル酸エステル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、クロロブレンゴム、アセタール樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリウレタンなどが使用である。この磁性粉樹脂コートキャリヤには、導電性微粒子(カーボンブラック、導電性金属酸化物、金属粉体)、無機充填材(シリカ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、酸化チタン、クレイ、タルク、ガラス繊維)、前記例示の荷電制御剤などを、必要に応じ含有させてもよい。キャリヤ芯材に対する樹脂被覆膜厚は、0.1～5μm程度が好ましい。本発明の静電荷像現像用トナーは、支持体20(紙、ポリエステルなどのOHPフィルムなど)に転写、定着されて使用される。定着法としては、例えば圧定着、加熱定着(SURF定着、熱版による定着、オープン定着、赤外線ランプ定着など)、接触加熱圧力定着、フラッシュ定着、溶剤定着などが適用できるが、ヒートロールによる接触加熱圧力定着が好ましい。

【0019】本発明のトナーは、磁性一成分現像、磁性二成分現像、非磁性一成分現像、非磁性二成分現像及び液体現像のいずれのタイプのトナーとしても適用可能であるが、磁性一成分現像、磁性二成分現像及び非磁性一40成分現像用として使用されるのが有利である。本発明のトナーは、種々の現像方法に適用することができる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3909258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42121号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、ファーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法、マイクロトーニング法、コンタクト現像法、タッチダウン現像法、マグネダイナミック現像法、ジャン

50

11

ピング現像法、F E E D (Floating Electrode Effect Development)現像法、F M T (Fine Micro Toning System)現像法、N S P (Non Magnetic Single Component Development Process)現像法などに適用することができます。

【0020】本発明のトナーは、コロナ帯電（コロトロン式、スコロトロン式など）、接触帯電（帯電ロール式、帯電ブラシ式など）のいずれの機械にも適用できる。また、クリーニング工程をもたない方法、ブレード法、ファーブラシ法、磁気ブラシ法、ローラクリーニング法などが適用可能であるが、ブレード法及びクリーニング工程をもたない方法が好ましい。次に、本発明のトナーは、有機電子写真感光体（積層型、単層型）、無機感光体（アモルファスシリコン、アモルファスセレン、セレン系感光体、ゲルマニウム系感光体）のいずれにも適用可能であり、特に有機電子写真感光体及びアモルファスシリコンを用いた無機感光体に適用するのが好ましい。さらに、本発明のトナーは、（1）反転現像プロセス、正現像プロセスのいずれにも適用可能である。

（2）正帯電、負帯電のいずれのトナーにも適用可能である、（3）モノクロ、カラーのいずれの印刷機にも適用可能である、（4）アナログ印刷機、デジタル印刷機のいずれにも適用可能である、（5）複写機、プリンター（レーザービームプリンター、液晶シャッタープリンターなど）、ファックス及びこれらの複合機に適用可能である、などの特徴を有している。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各樹脂の軟化点（T<sub>m</sub>）、臭素価、平均分子量は下記の方法に従って測定した。

（1）軟化点（T<sub>m</sub>）

J I S K-2207に準拠し、環球法により測定した。

（2）臭素価

J I S K-2605に準拠して測定した。

（3）平均分子量

ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（G P C）法により、ポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量を測定した。

【0022】合成例1

1リットルのステンレス製オートクレーブの攪拌翼に予め金属製触媒装入籠を固定しておく。この籠の中に日産ガードラー社製バラジウム系触媒G-68Cを5g入れた。次に、オートクレーブの中へ5-ビニル-2-ノルボルネン500gを加えた。次いで、オートクレーブ内に水素を加え、80°C、圧力10kg/cm<sup>2</sup>・Gで約6時間反応させた後、放冷、脱圧後、内容物を取り出した。これを蒸留し、沸点61~62°C/39mmHgの留分A（2-ビニルノルボルナン：39重量%、2-エ

12

チリデンノルボルナン：60重量%、未知成分：1重量%）を得た。

【0023】合成例2

1リットルのガラス製オートクレーブにA1C1, 1.9g、トルエン20ミリリットルを仕込み、攪拌下留分A91g、イソブレン50g、トルエン165gの混合物を耐圧シリンダーより、反応器内温を60°Cに保ちながら約15分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き2時間攪拌を継続した。得られた反応混合溶液にメタノールを加えて触媒を分解し、水洗した。有機層をガラスフィルターでろ過後、蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂B（軟化点：106°C、数平均分子量：700）を得た。

【0024】合成例3

1リットルのガラス製オートクレーブにA1C1, 1.4g、ヘキサン20ミリリットルを仕込み、攪拌下、留分A52g、ビニルトルエン50g、ヘキサン120gの混合物を耐圧シリンダーより、反応器内温を60°Cに保ちながら約15分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き3時間攪拌を継続した。得られた反応混合溶液にメタノールを加えて触媒を分解し、水洗した。有機層をガラスフィルターでろ過後、蒸留し、未反応物、低重合物及びヘキサンを除去することにより、樹脂C（軟化点：100°C、数平均分子量：640）を得た。

【0025】合成例4

1リットルのガラス製オートクレーブにA1C1, 1.6g、トルエン20ミリリットルを仕込み、攪拌下、2-ノルボルネン68g、1, 3-ペントジエン50g、トルエン（140g）の混合物を耐圧シリンダーより、反応器内温を60°Cに保ちながら約15分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き3時間攪拌を継続した。得られた反応混合溶液にメタノールを加えて触媒を分解し、水洗した。有機層をガラスフィルターでろ過後、蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂D（軟化点：101°C、数平均分子量：710）を得た。

【0026】合成例5

1リットルのガラス製オートクレーブにA1C1, 1.3g、キシレン20ミリリットルを仕込み、攪拌下、留分A81g、沸点が25~50°CであるC留分（ブテン類：1重量%、ブタジエン：1重量%、鎖状モノオレフィン：15重量%、シクロベンテン：4重量%、イソブレン：7重量%、1, 3-ペントジエン：13重量%、1, 4-ペントジエン：2重量%、シクロペントジエン：1重量%、ジシクロベンタジエン：1重量%：非合成成分：55重量%）44g、キシレン（95g）の混合物を耐圧シリンダーより、反応器内温を60°Cに保ちながら約15分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き3時間攪拌を継続した。得られた反応混合

13

溶液にメタノールを加えて触媒を分解し、水洗した。有機層をガラスフィルターでろ過後、蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂E（軟化点：102°C、数平均分子量：650）を得た。

## 【0027】合成例6

攪拌機、リーピッヒ冷却管、温度計、滴下ロートをつけた1リットルの4つ口フラスコに、40メッシュのA1C1、2.4gとベンゼン200gを窒素雰囲気下でスラリー状態に攪拌しておき、70°Cになるように加熱した。これに1,3-ペンタジエン114g、シクロヘンテン26g、スチレン60gの混合物を滴下ロートを用い、約30分かけて滴下した。反応器内温を70°Cに保ちながら、さらに3時間攪拌を行った。得られた反応混合溶液にメタノールを加えて触媒を分解後、水洗を行った。有機層を蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂F（軟化点：107°C）170gを得た。

## 合成例7

攪拌機、リーピッヒ冷却管、温度計、滴下ロートをつけた1リットルの4つ口フラスコに、40メッシュのA1C1、2.4gとベンゼン200gを窒素雰囲気下でスラリー状態に攪拌しておき、70°Cになるように加熱した。これに1,3-ペンタジエン140g、スチレン60gの混合物を滴下ロートを用い、約30分かけて滴下した。反応器内温を70°Cに保ちながら、さらに3時間攪拌を行った。得られた反応混合溶液にメタノールを加えて触媒を分解後、水洗を行った。有機層を蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂G（軟化点：113°C）170gを得た。

## 【0028】合成例8

イソプロペニルトルエン（メタ体：60重量%，バラ体：40重量%）255g、沸点が25~50°CであるC5留分（ブテン：1重量%，ベンテン：19重量%，イソブレン：17重量%，ペントジエン：12重量%，シクロヘンテン：4重量%、シクロヘンタジエン：1重量%、非重合性炭化水素：46重量%）84g、トルエン150gを、攪拌機、リーピッヒ冷却管、温度計、セブタムキャップをつけた1リットルの4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気とする。反応器内温が5°Cになるように冷却し、攪拌下三フッ化ホウ素フェノール錯体1.35gを滴下した。同じ温度のまま、さらに3時間攪拌した後、10重量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、触媒を分解し、中性になるまで水洗した。有機層を蒸留し、未反応物、低重合物及びトルエンを除去することにより、樹脂H（軟化点：101°C、臭素価：14g/100g）225gを得た。樹脂H50g、シクロヘキサン50gとニッケル触媒（N-113B：日揮化学製）5gを、500ミリリットルのステンレス鋼製のオートクレーブに仕込み、水素圧：40kg/cm<sup>2</sup>・G、温度200°Cで30分間水素添加反応を行った。反応物を冷

14

却して取り出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂H（軟化点：106°C、臭素価3.8g/100g、水添樹脂の臭素価/未水添樹脂の臭素（以下、a/cと表す）：0.27、数平均分子量：780）を得た。

## 【0029】合成例9

温度計、攪拌機を備えた500ミリリットルフラスコに、α-メチルスチレン75g、イソプロペニルトルエン（オルト：2重量%、メタ：91重量%、バラ：6重量%）25gとトルエン200gを仕込み、攪拌下、温度を5°Cに保ちながら三フッ化ホウ素フェノール錯体1gを約20分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き3時間攪拌を継続した。得られた反応混合溶液に2重量%水酸化ナトリウム水溶液50gを加えて、さらに30分間攪拌を続けて触媒を分解した。次に反応混合溶液を中性になるまで水洗した後、有機層を蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂I（軟化点：103°C、数平均分子量：650）を得た。

## 【0030】合成例10

温度計、攪拌機を備えた500ミリリットルフラスコに、スチレン25g、ビニルトルエン25g、イソプロペニルトルエン（オルト：2重量%、メタ：91重量%、バラ：6重量%）50gとトルエン200gを仕込み、攪拌下、温度を20°Cに保ちながら三フッ化ホウ素フェノール錯体1gを約20分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き3時間攪拌を継続した。得られた反応混合溶液に2重量%の水酸化ナトリウム水溶液50gを加えて、さらに30分間攪拌を続けて触媒を分解した。次に反応混合溶液を中性になるまで水洗した後、有機層を蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂J（軟化点：101°C、数平均分子量：1070）を得た。

## 【0031】合成例11

温度計、攪拌機を備えた500ミリリットルフラスコに、α-メチルスチレン50g、ビニルトルエン50g、トルエン200gを仕込み、攪拌下、温度を36°Cに保ちながら三フッ化ホウ素フェノール錯体1gを約20分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き3時間攪拌を継続した。得られた反応混合溶液に2重量%の水酸化ナトリウム水溶液50gを加えて、さらに30分間攪拌を続けて触媒を分解した。次に反応混合溶液を中性になるまで水洗した後、有機層を蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂K（軟化点：103°C、数平均分子量：1130）を得た。

## 【0032】合成例12

2リットルオートクレーブに、ジシクロヘンタジエン288g、テトラヒドロインデン424g、メチルテトラヒドロインデン88gを仕込み、窒素雰囲気下、280°C、3時間反応させて得られた重合体溶液より、未反応

物及び低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂L（軟化点：105°C、臭素価120g/100g）を得た。攪拌機を備えた500ミリリットルオートクレーブに樹脂L 100g、メチルシクロヘキサン100g、ニッケル触媒（日揮化学（株）製「N-113」）3gを仕込み、水添反応（40kg/cm<sup>2</sup>・G, 250°C, 2時間）を行い、反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂L（軟化点：107°C、臭素価5g/100g、a/c:0.043）を得た。

#### 合成例13

1リットルのステンレス製オートクレーブにA1C1, 1.3g, キシレン20ミリリットルを仕込み、攪拌下、ナフサのスチームクラッキングにおける沸点25~100°Cの脂肪族炭化水素留分150g, キシレン50gの混合物を耐圧シリンドラーより、反応器内温を60°Cに保ちながら約20分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き2時間攪拌を断続した。得られた反応混合溶液にメタノールを加えて触媒を分解し、水洗したのち、加熱乾燥により、樹脂M（軟化点：103°C、平均分子量：620）を得た。

#### 【0033】合成例14

温度計、攪拌機を備えた500ミリリットルフラスコに、ナフサのスチームクラッキングで副生する初留140°C~終留200°Cの留分（ガスクロマト分析結果、重合可能成分45重量%、インデン2.5重量%）200gを仕込み、攪拌下、温度を10°Cに保ちながら三フッ化ホウ素-エーテル錯体0.8gを30分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き4.5時間攪拌を断続した。得られた反応混合溶液に水素化ナトリウム水溶液を加えて触媒を除去後、水洗を行った。有機層を蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂N（軟化点：118°C、臭素価20g/100g）を得た。

#### 合成例15

温度計、攪拌機を備えた500ミリリットルフラスコに、スチレン45g, α-メチルスチレン45g, イソプロペニルトルエン（オルト：2重量%、メタ：91重量%、パラ：6重量%）10gとトルエン200gを仕込み、攪拌下、温度を28°Cに保ちながら三フッ化ホウ素-フェノール錯体1gを約20分かけて滴下した。滴下終了後も同じ温度で、引き続き4時間攪拌を継続した。得られた反応混合溶液に2重量%水酸化ナトリウム水溶液50gを加えて、さらに30分間攪拌を続けて触媒を分解した。次に反応混合溶液を中性になるまで水洗した後、有機層を蒸留し、未反応物及び低重合物を除去することにより、樹脂R（スチレン単位：48モル%、α-メチルスチレン単位：43モル%、イソプロペニルトルエン単位：9モル%、軟化点：102°C、数平均分子量：1230）を得た。

#### 【0034】実施例1~20及び比較例1~3

第1表に示す配合組成で各原料成分を混合したのち、内温120°Cのラボプラストミルで混練し、冷却したのち、フェザーミルを用いて粗粉碎した。次いで、ジェットミルで粉碎したのち、気流分級機で分級することにより、体積平均粒径10μmのトナー粒子を得た。この際、上記混練物を供給量2.0kg/時間に固定し、粉碎圧力の調節により、体積平均粒径10μmとなるような粉碎圧力を測定した。得られたトナー粒子100重量部10に対し、チタニア微粒子（出光興産（株）製、出光チタニア）0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、静電荷像現像用トナーを得た。このトナーを二成分現像方式用トナーとして評価する際には、キャリヤとして出光キャリヤ（出光興産社製：ポリエチレンコートキャリヤ）を用いた。なお、トナー粒子及びトナーは、下記の要領に従って評価した。結果を第2表に示す。

#### 【0035】（1）保存安定性（耐ブロッキング性）

100ミリリットルのビーカーにトナー粒子10gを入れ、50°Cの恒温槽中で24時間保持したのち、凝集状態を以下の判定基準に従い評価した。

◎：全く凝集、結着がみられない。

○：僅かな凝集がみられるが、ビーカーを軽く振ることで脱塊し、流動性を取り戻す。

×：凝集し、脱塊不能

（2）低温定着性（最低定着温度）、耐オフセット性  
市販の複写機（フジゼロックス社製「5039」）を改造し、最低定着温度とオフセット発生温度測定のための試験機とした。改造点は以下の通りである。

30・正帯電トナー評価時は、感光体にアモルファスシリコン製を用い、負帯電トナー評価時には有機電子写真感光体を用いた。

・定着部のヒートロール部の温度を可変とし、定着部の温度を測定可能とした。

・感光体表面電位及びマグネットローラバイアス電位を可変とした。

この試験機を用い、最低定着温度及びオフセット発生温度を測定した。

#### 【0036】（3）トナーライフ（粉碎性）

40フェザーミルにより粗粉碎したトナー粒子をジェットミルで粉碎する工程において、粉碎圧力の測定を行い、以下の判定基準に従い、粉碎性を評価した。

◎：粉碎圧力が3.5kg/cm<sup>2</sup>未満

○：粉碎圧力が3.5kg/cm<sup>2</sup>以上4.5kg/cm<sup>2</sup>未満

×：粉碎圧力が4.5kg/cm<sup>2</sup>以上

#### （4）ガラス転移温度（Tg）

トナーのガラス転移温度を、JIS K-7121に準拠し、セカンドヒーティングにおける中間点ガラス転移温度を測定した。

【0037】

【表1】

第1表-1

種類	トナー配合組成			
	樹脂		エラストマー	
	(重量部)	(重量部)	(重量部)	
1	B	80	10	10
2	C	80	10	10
3	D	80	10	10
4	E	70	10	20
5	F	80	10	10
6	G	80	10	10
7	H	80	10	10
8	水添H	80	10	10
9	水添H	90	10	-
10	水添H	90	-	10

【0038】

【表2】

第1表-2

種類	トナー配合組成			
	他樹脂		CCA	
	(重量部)	(重量部)	(重量部)	
1	-	-	2	7
2	-	-	2	7
3	-	-	2	7
4	-	-	2	7
5	-	-	2	7
6	-	-	2	7
7	-	-	2	7
8	-	-	2	7
9	-	-	2	7
10	-	-	2	7

【0039】

【表3】

第1表-3

種類	トナー配合組成			
	樹脂	エラストマー	ワックス	
(重量部)	(重量部)	(重量部)		
11	水添H	100	-	-
12	水添H	55	15	20
13	C	70	-	10
14	水添H	40	20	25
15	K	75	10	15
16	I	75	10	15
17	J	75	10	15
18	L	80	10	10
19	水添L	80	10	10
20	R	75	10	15
比	M	70	10	20
較	N	70	10	20
例	8	-	-	-

【0040】

【表4】

第1表-4

種類	トナー配合組成			
	他樹脂		CCA	
	(重量部)	(重量部)	(重量部)	
11	-	-	2	7
12	P	10	2	7
13	Q	20	2	7
14	P	15	2	7
15	-	-	2	7
16	-	-	2	7
17	-	-	2	7
18	-	-	2	7
19	-	-	2	7
20	-	-	2	7
比	1	-	2	7
較	2	-	2	7
例	3	P	100	2

【0041】樹脂P：ポリエステル樹脂（軟化点：110℃、酸価：5.0 mg KOH/g）

樹脂Q：スチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂

50 (スチレン単位/ブチルアクリレート単位重量比=7.5)

19

20

／25. 重量平均分子量: 110000, T<sub>g</sub>: 58  
°C)

エラストマー: スチレン-ブタジエン樹脂(軟化点:  
145°C, T<sub>g</sub>: 53°C), グッドイヤー社製「ブライ  
オライトS-5B」

ワックス: フィッシャートロブッシュワックス(下降融  
点: 117°C, C38~C93成分含有)、サザール社\*

\*製「バラフリントC105」

CCA: 荷電制御剤、オリエント化学工業社製「ポン

トロンS-34」(クロム含有金属染料)

CB: カーボンブラック、三菱化学社製「MA-10  
0」

【0042】

【表5】

第2表-1

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		T <sub>g</sub> (°C)	耐加熱性	最低定着 温度 (°C)	わかつ発生 温度 (°C)	粉碎性
実 施 例	1	64	○	122	210<	◎
	2	63	○	119	205	◎
	3	64	○	120	205	◎
	4	63	○	128	210<	◎
	5	66	◎	122	210<	◎
	6	67	◎	125	210<	◎
	7	66	◎	126	210<	◎
	8	65	◎	118	210<	◎
	9	66	○	121	210<	◎
	10	65	◎	117	205	◎

【0043】

※※【表6】

第2表-2

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		T <sub>g</sub> (°C)	耐加熱性	最低定着 温度 (°C)	わかつ発生 温度 (°C)	粉碎性
実 施 例	11	64	○	118	200	◎
	12	66	◎	128	210<	○
	13	65	○	139	210<	◎
	14	67	○	132	210<	○
	15	65	◎	133	210<	◎
	16	66	◎	135	210<	◎
	17	64	◎	128	210<	◎
	18	61	○	112	195	◎
	19	65	◎	115	200	◎
	20	65	◎	131	210<	◎
比 例 例	1	62	×	129	210<	◎
	2	64	×	135	210<	◎
	3	64	◎	141	210<	×

【0044】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などにおいて形成される静電潜像を現像するために用いられる

トナーのバインダー樹脂であって、低温定着性、耐プロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性などに優れたトナーを与えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三根 利博  
山口県穂市新宮町1-1